

# **JP2000131305**

Publication Title:

**APPARATUS AND METHOD FOR DATA PROCESSING OF CHROMATOGRAPH**

Abstract:

Abstract of JP2000131305

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an apparatus and a method, in which whether or not a parameter obtained by a fitting operation is proper can be ascertained by a method, wherein a plurality of parameters found by fitting a chromatogram are compared so as to evaluate their difference and a result in which a fitting operation is proper is output, when they are approximate.

**SOLUTION:** An analog data signal, which is sent from a chromatograph, is converted into a digital signal via an analog-to-digital converter 1 so as to be input to a central processor 5 via a peripheral-apparatus connection device 7. After that, from the command of a control-instruction storage device 2, a control command device 6 converts the digital signal into data in a specific matrix form, and the data is stored in a signal data storage device 3. By using the data which has been once stored, two chromatograms are accessed. The initial value of a function which simulates every peak from a difference chromatogram is obtained by an overlap-peak decomposition device 9 to be stored in a parameter storage device 4. An overlap-peak fitting operation is performed by a nonlinear method-of-least-squares fitting device 10, and a calculated result is output via an output device 8.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-131305

(P2000-131305A)

(43)公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークオフ(参考)
G 0 1 N 30/86		C 0 1 N 30/86	C 2 G 0 4 5
30/88		30/88	F
33/50		33/50	U
33/58		33/58	Z
33/68		33/68	

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-305009

(22)出願日 平成10年10月27日 (1998.10.27)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71)出願人 000233240

日立計測エンジニアリング株式会社

茨城県ひたちなか市堀口字長久保832番地

2

(72)発明者 伊藤 正人

茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株

式会社日立製作所計測器事業部内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

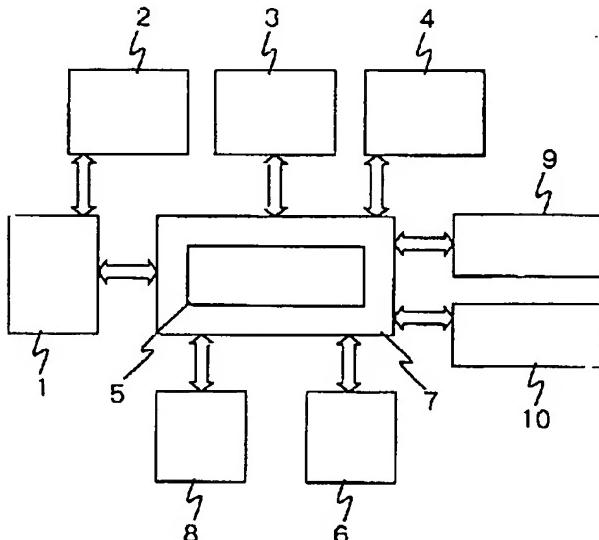
(54)【発明の名称】 クロマトグラフのデータ処理装置およびデータ処理方法

(57)【要約】

【課題】フィッティングにより得られたパラメータが妥当のものかどうか確かめることができるクロマト装置およびクロマト装置におけるデータ処理方法を提供する。

【解決手段】既知の標準試料の注入により測定されるクロマトグラムをフィッティングしパラメータを求め、未知試料の注入により測定されるクロマトグラムをフィッティングしパラメータを求め、両パラメータを比較して近似の場合に、フィッティング処理が妥当である結果を出力する。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロマトグラムにより試料の成分を測定するクロマトグラフのデータ処理装置において、前記試料から得られるデータの重なりピークに対してガウシアン関数、または指数関数で修飾されたガウシアン関数を用いてフィッティングして見積もった非線形パラメータと、標準試料から同様にして得られた非線形パラメータとを比較するフィッティング器と、両パラメータが近似している場合にフィッティングが妥当である結果を出力する出力器と、前記試料から得られた非線形パラメータを用いて前記データの重なりピークを個々の成分に分解する重なりピーク分解器とを有することを特徴とするデータ処理装置。

【請求項2】クロマトグラムにより試料の成分を測定するクロマトグラフのデータ処理方法において、前記試料から得られるデータの重なりピークに対してガウシアン関数、または指数関数で修飾されたガウシアン関数を用いてフィッティングして見積もった非線形パラメータと、標準試料から同様にして得られた非線形パラメータとを比較し、両パラメータが近似している場合にはフィッティングが妥当であることを出し、前記試料から得られた非線形パラメータを用いて前記データの重なりピークを個々の成分に分解することを特徴とするデータ処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロマトグラフのデータ処理装置およびデータ処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】クロマトグラフを使用して試料の成分を測定する場合、クロマトグラムのデータのピークの部分に複数個の成分が重なり合い、個々の成分の測定が困難な場合がある。これを解決するものの例として、特開昭63-151851号公報に記載のものがある。

【0003】この公報の記載では、クロマトグラム中の重なりピークは、ガウシアン(EMG: Exponentially Modified Gaussian)関数、ないし指数関数により修飾されたガウシアン関数を用いてデータの曲線をフィッティングすることにより、データ曲線を個々の成分に分解している。しかしながら、上記の従来の方法では、フィッティングにより得られたパラメータが妥当のものかどうか確かめることができなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フィッティングにより得られたパラメータが妥当のものかどうか確かめができるクロマトグラフのデータ処理装置およびデータ処理方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解

決するために、既知の標準試料の注入により測定されるクロマトグラムをフィッティングし、パラメータを求める。また、未知試料の注入により測定されるクロマトグラムをフィッティングし、パラメータを求める。そして、後者のパラメータを前者のパラメータと比較し、違いを評価し、近似の場合にはフィッティングが妥当である結果を出力する。

【0006】既知の標準試料には夾雑物、不純物、妨害物がなく、フィッティング・パラメータの信頼性が高い。このため、未知試料のクロマトグラムからフィッティングにより得られたパラメータが標準試料のパラメータに近似している場合に、フィッティング処理が正しく行われたと推定できるので、パラメータが妥当のものであることがわかる。逆に、未知試料のクロマトグラムからフィッティングにより得られたパラメータが標準試料のパラメータと近似していない場合は、フィッティング処理が正しく行われなかつたと推定でき、パラメータが妥当のものではないことがわかる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】(実施例)以下、本発明の実施例を説明する。

【0008】図1はクロマトグラフのデータ処理装置の構成図である。図示していないクロマトグラフから送られるアナログデータ信号は、アナログ・ディジタル変換器1を経てデジタル信号に変換され、周辺機器接続器7を経て中央処理器5に入る。その後、制御命令格納器2の指令により、制御指令器6が所定の行列形式のデータに変換し、信号データ格納器3にデータを格納する。一端格納されたデータより2つのクロマトグラムを呼び出し、重なりピーク分解器9により、差クロマトグラムから、各ピークをシミュレートする関数の初期値を得てパラメータ格納器4に格納する。重なりピークのフィッティングは、非線形最小2乗法フィッティング器10により行われ、出力機器8を経て、計算結果が出力される。

【0009】図2は標準試料である成分Arg(アルギニン)のクロマトグラム、図3は未知試料中の同成分Argを測定したときのクロマトグラムである。

【0010】図2において、まず、特開昭63-151851号公報に記載の方法で、標準試料のクロマトグラム中の成分Arg(アルギニン)をガウシアン関数の最小二乗法によりフィッティングする。フィッティングによって、成分Arg(0)の4つのパラメータ( $A_0$ :面積,  $t_{R0}$ :保持時間,  $\sigma_0$ :標準偏差,  $\tau_0$ :時定数)が決定される。標準試料Arg(0)は孤立ピークのため、4つのパラメータ( $A_0$ :面積,  $t_{R0}$ :保持時間,  $\sigma_0$ :標準偏差,  $\tau_0$ :時定数)は高精度に決定できる。

【0011】ここで、時定数は正規分布からの非対称度を示す指標であり、EMG関数のなかで定義されるものである。EMG関数は例えば、米国特許第5,644,503号

の第3式で表わされるものである。時定数が標準偏差より大きいほど非対称であり、時定数が零であれば正規分布である。

【0012】次に、図3に示すように、未知試料のクロマトグラム中の成分Arg(アルギニン)をガウシアン関数の最小二乗法によりフィッティングする。未知試料中の成分Arg(1)には夾雜ピークが重なり、定量を妨害されている。Arg(1)と夾雜ピークIMPURITY(2)をフィッティングし、2成分に分解する。図3では成分Arg(1)と夾雜ピークIMPURITY(2)のみを示したが、通常夾雜ピークは複数個あってそれを*i*で表すと、この成分IMPURITY(*i*)についてそれぞれ( $A_i$ ,  $t_{Ri}$ ,  $\sigma_i$ ,  $\tau_i$ )が決定される。

【0013】フィッティング・パラメータの妥当性の評価には、4つのパラメータのうち、保持時間 $t_R$ 、標準偏差 $\sigma$ 、時定数 $\tau$ を用いる。面積 $A$ は成分濃度に比例する定量情報なので、本評価には使用しない。

【0014】まず、図3における標準試料と未知試料それぞれのArg保持時間 $t_{R0}$ と $t_{R1}$ の差を取り、許容幅 $T_R$ 以内にあるかどうかを判定する。同様に、標準偏差 $\sigma_0$ と $\sigma_1$ の差が許容幅 $\Sigma$ 以内にあるかどうか、時定数 $\tau_0$ と $\tau_1$ の差が許容幅 $T$ 以内にあるかどうかを判定する。このいずれの判定にも合格する場合、次の工程である定性分析、定量分析の処理に進むことができる。上記のいずれかの判定で不合格がある場合、フィッティング・エラーを表示する。

【0015】なお、本実施例では、標準試料と未知試料のデータの差による評価を例としたが、比 $\sigma_1/\sigma_0$ あるいは相対的な差 $| \sigma_1 - \sigma_0 | / \sigma_0$ によって判定してもよい。

【0016】図4に、クロマトグラフのデータ処理装置における、処理手順を示す。

【0017】ブロック41では、標準試料のフィッティングをする時間区間を画面内のカーソルを用いて指定する。ブロック42では、フィッティング実行ボタンをクリックし、ブロック43では、パラメータ $A_0$ ,  $t_{R0}$ ,  $\sigma_0$ ,  $\tau_0$ が出力される。ここで、出力は画面表示でも印刷でもよい。

【0018】同様に、未知試料についても、ブロック44でフィッティングをする時間区間をカーソルを用いて指定し、ブロック45で、フィッティング実行ボタンをクリックし、ブロック46では、パラメータ $A_1$ ,  $t_{R1}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\tau_1$ が出力される。

【0019】次に、ブロック47で、フィッティングの判定許容幅 $T_R$ ,  $\Sigma$ ,  $T$ を入力する。そして、ブロック48で、フィッティングの妥当性評価が実行され、ブロック49で、判定結果が表示される。

【0020】図5に、クロマトグラフを用いた測定と同時にデータ処理装置でフィッティングを実行する場合の操作手順を示す。

【0021】ブロック51では、標準試料及び未知試料について、フィッティングをする時間区間を指定する。ブロック52では、判定許容幅 $T_R$ ,  $\Sigma$ ,  $T$ を入力する。ブロック53では、標準試料及び未知試料の測定が実行され、ブロック54で、フィッティングが実行される。

【0022】最後に、ブロック55で結果が出力される。結果は画面表示、プリンタでの印刷、外部へのデータ出力のいづれの方法でもよい。また、結果はパラメータ $A_0$ ,  $t_{R0}$ ,  $\sigma_0$ ,  $\tau_0$ ,  $A_1$ ,  $t_{R1}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\tau_1$ 、フィッティングの判定結果、ピーク同定、および定量分析結果が出力される。

【0023】なお、本実施例は、標準試料の主ピークが单一であるが、重なりピークの場合にも適用できる。

【0024】以上述べたように、フィッティングにより得られたパラメータが妥当のものかどうか確かめることができ、分析結果の精度・信頼性を向上することができる。

#### 【0025】

**【発明の効果】** 上述したように、本発明によれば、フィッティングにより得られたパラメータが妥当のものかどうか確かめることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】クロマトグラフのデータ処理装置の構成図。

【図2】標準試料の場合のクロマトグラム。

【図3】未知試料の場合のクロマトグラム。

【図4】クロマトグラフのデータ処理装置における処理手順。

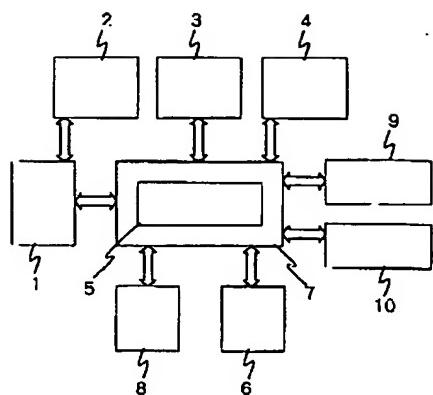
【図5】クロマトグラフを用いた測定と同時にデータ処理装置でフィッティングを実行する場合の操作手順。

#### 【符号の説明】

1…アナログ・ディジタル変換器、2…制御命令格納器、3…信号データ格納器、4…パラメータ格納器、5…中央処理器、6…制御指令器、7…周辺機器接続器、8…出力機器、9…重なりピーク分解器、10…非線形最小2乗法フィッティング器。

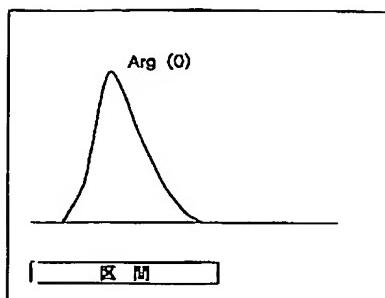
【図1】

図 1



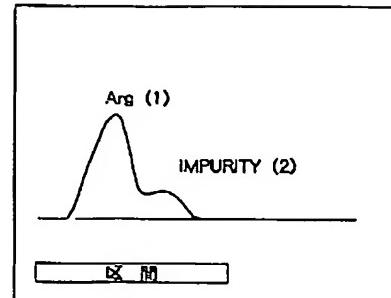
【図2】

図 2



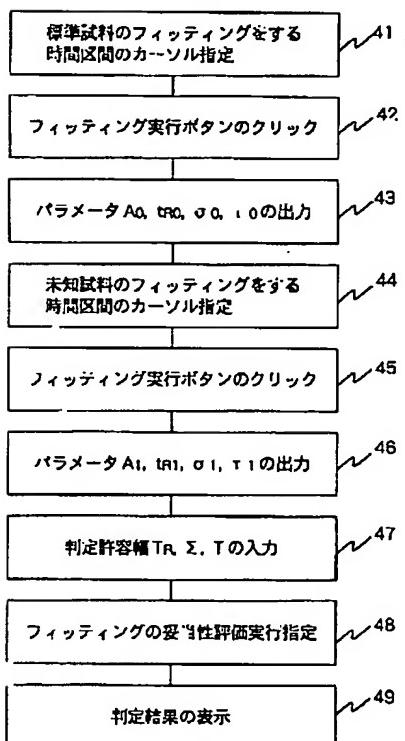
【図3】

図 3



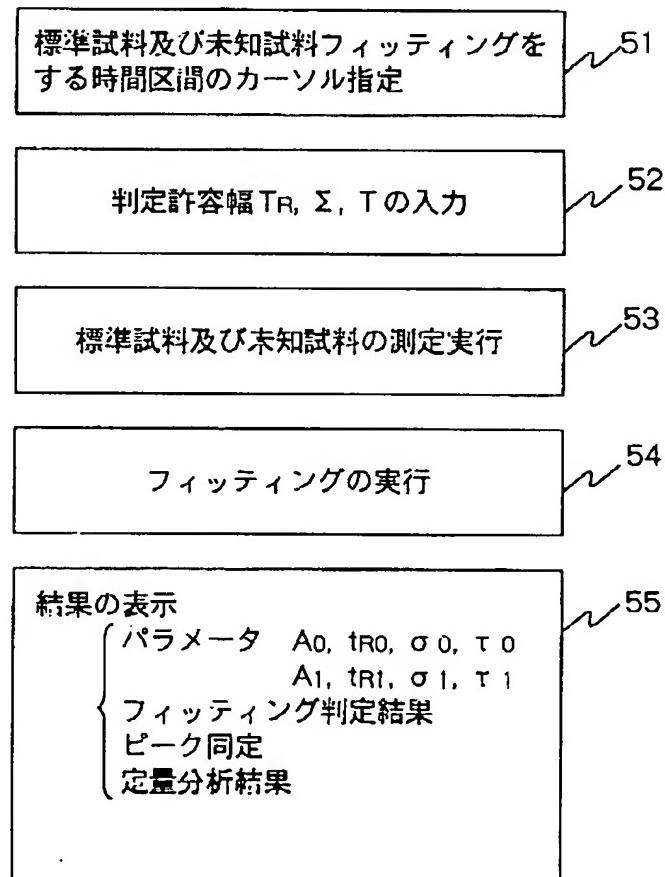
【図4】

図 4



【図5】

図 5



フロントページの続き

(72)発明者 出口 喜三郎  
茨城県ひたちなか市堀口字長久保832番地  
2 日立計測エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 福田 真人  
茨城県ひたちなか市堀口字長久保832番地  
2 日立計測エンジニアリング株式会社内  
F ターム(参考) 2G045 DA35 FB06 FB07 HA09 JA01  
JA04 JA05